

(19) 世界知的所有権機関  
国際事務局



(43) 国際公開日  
2003 年 10 月 23 日 (23.10.2003)

PCT

(10) 国際公開番号  
WO 03/087218 A1

- (51) 国際特許分類: C08L 23/24, C08F 4/645 姉崎海岸1番地 1 Chiba (JP). 南 裕 (MINAMI, Yutaka) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県 市原市 姉崎海岸1番地 1 Chiba (JP). 金丸 正実 (KANAMARU, Masami) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県 市原市 姉崎海岸1番地 1 Chiba (JP).
- (21) 国際出願番号: PCT/JP03/04760
- (22) 国際出願日: 2003 年 4 月 15 日 (15.04.2003)
- (25) 国際出願の言語: 日本語 (74) 代理人: 大谷 保, 外 (OHTANI, Tamotsu et al.); 〒105-0001 東京都 港区 虎ノ門 3 丁目 2 5 番 2 号 ブリヂストン虎ノ門ビル 6 階 Tokyo (JP).
- (26) 国際公開の言語: 日本語 (81) 指定国 (国内): JP, US.
- (30) 優先権データ: 特願2002-113797 2002 年 4 月 16 日 (16.04.2002) JP (84) 指定国 (広域): ヨーロッパ特許 (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PT, RO, SE, SI, SK, TR).
- (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 出光石油化学株式会社 (IDEMITSU PETROCHEMICAL CO., LTD.) [JP/JP]; 〒130-0015 東京都 墨田区 横網一丁目 6 番 1 号 Tokyo (JP). 添付公開書類:  
— 国際調査報告書
- (72) 発明者; および 2 文字コード及び他の略語については、定期発行される各 PCT ガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。
- (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 世良 正憲 (SERA, Masanori) [JP/JP]; 〒299-0107 千葉県 市原市

(54) Title: THERMOPLASTIC RESIN COMPOSITION

(54) 発明の名称: 熱可塑性樹脂組成物

(57) Abstract: A thermoplastic resin composition which comprises 0.1 to 99.9 wt.% thermoplastic resin (1) and 0.1 to 99.9 wt.% higher- $\alpha$ -olefin polymer (3) comprising 50 mol% or more units of a C<sub>10</sub> or higher  $\alpha$ -olefin, or comprises 0.1 to 99.9 wt.% thermoplastic resin (1), 0 to 99.8 wt.%, excluding 0 wt.%, elastomer (2), and 0.1 to 99.9 wt.% higher- $\alpha$ -olefin polymer (3) comprising 50 mol% or more units of a C<sub>10</sub> or higher  $\alpha$ -olefin; and a molded object, sheet, and film each obtained from the composition. The composition retains intact heat resistance and moldability and is excellent in mechanical properties including high modulus and impact strength.

(57) 要約: 本発明は、熱可塑性樹脂 (1) 0.1~99.9 質量%、炭素数 10 以上の  $\alpha$ -オレフィン を 50 モル% 以上含む高級  $\alpha$ -オレフィン重合体 (3) 0.1~99.9 質量% からなる熱可塑性樹脂組成物、又は熱可塑性樹脂 (1) 0.1~99.9 質量%、エラストマー (2) 0~99.8 質量% (0 を含まず)、炭素数 10 以上の  $\alpha$ -オレフィン を 50 モル% 以上含む高級  $\alpha$ -オレフィン重合体 (3) 0.1~99.9 質量% からなる熱可塑性樹脂組成物及び該組成物から得られる成形体、シート及びフィルムに関するものであり、該組成物は耐熱性及び成形加工性を損なうことなく、高い弾性率及び耐衝撃強度等の力学特性に優れている。

WO 03/087218 A1

## 明 細 書

### 熱可塑性樹脂組成物

#### 技術分野

本発明は、押出成形、熱成形及び射出成形等に適し、各種工業材料、自動車のバンパー、各種トリム及びインストロメントパネル等の自動車の内外装品、シート、包装フィルム、容器、電気及び電子機器部品、ハウジング等の家電部品及び中空容器等広い分野で 사용할 ことができる熱可塑性樹脂組成物に関するものであり、又、該組成物から得られる成形体、シート及びフィルムに関するものである。

#### 背景技術

近年、省資源及び省エネルギーの観点から、軽量化が重要な課題となっており、各種部品の金属から樹脂への代替が積極的に進められている。

なかでも、熱可塑性樹脂は、安価で、成形性に優れ、軽量で、機械的強度や耐久性に優れることから種々の産業分野、特に自動車分野と家電分野を中心に、熱可塑性樹脂それぞれの物性や経済的価値に応じて用途を拡大している。

又、これらの熱可塑性樹脂に対する市場の要求性能が多様化し、単独の熱可塑性樹脂では対応しきれないため、複数の熱可塑性樹脂を組み合わせる、ポリマーアロイの手法が広く用いられている。

更には、熱可塑性樹脂に各種の強化剤を添加して強度、剛性を高める試みも行われている。

例えば、プロピレンのホモポリマー又は共重合体等のポリプロピレンは軽量であり、且つ機械的強度、耐化学薬品性及び耐候性等に優れている

ので、各種の分野に広く利用されている。

しかし、このようなポリプロピレンは、バランスのとれた物性値を達成するのが難しく、良好な耐衝撃性と、良好な剛性及び機械的強度とを共に要求される用途には必ずしも最適ではないという問題点がある。

耐衝撃性を上げるために非晶質のエチレン-プロピレン共重合体のようなエラストマーを配合するという手法が用いられる。

しかし、その量を増加させても延性や耐衝撃性は向上するが効率が悪く、一定の耐衝撃性を達成するためには多量のエラストマーが必要となり、その結果、剛性が低下するという問題を引き起こす。

これは、ポリプロピレンとエラストマーの相溶性が悪いことに起因している。

炭素数10以上の高級 $\alpha$ オレフィンの重合に関する検討は、従来より行われているが、主にチーグラ-ナッタ系触媒を用いて検討されている。

例えば、Polymer J. , 10, 619 (1978) や、Macromol. Chem. , 190, 2683 (1989)、Makromol. Chem. , Rapid Comm. , 13, 447 (1992)、特開平7-145205などが挙げられる。

しかしながら、これらの文献において得られる高級 $\alpha$ オレフィン重合体は、分子量が低い場合や、規則性が高いために融点が高く、又、融点が2つあるなど不均一であることが示されている。

又、Macromol. Sci. Pure Appl. Chem. , A35, 473 (1998) や、J. Polym. Sci. A, 38, 233 (2000)、Macromol. Mater. Eng. , 286, 480 (2001)、Macromol. Mater. Eng. , 286, 350 (2001) には、メタロセン触媒と呼ばれる均一系触媒により高級 $\alpha$ オレフィン重合体得られることが記載されている。

しかしながら、不均一系触媒により得られた重合体同様に、分子量が十分高いと言えなかったり、規則性が高いために融点が高く、又、融点が2つあるなど、不均一であることが示されている。

融点が複数あることは結晶の大きさなどが不均一であることを示しており、透明性の低下をきたすばかりか、べとつきの原因となることもある。

改質剤として他の素材と混合した場合、ブレンドが均一に行われず、所望の改良物性が得られないこともある。

本発明は、熱可塑性樹脂の優れた耐熱性及び加工性を損なうことなく、機械的強度等、特に耐衝撃性を向上させる、剛性と機械的強度のバランスの優れた熱可塑性樹脂組成物及び該組成物から得られる成形体、シート及びフィルムを提供することすることを目的とするものである。

#### 発明の開示

本発明者等は、上記の目的を達成するために鋭意研究を重ねた結果、特定のメタロセン触媒を用いることにより得られる、炭素数10以上の $\alpha$ -オレフィンを50モル%以上含む高級 $\alpha$ -オレフィン重合体(3)が、十分に分子量が高く、且つ分子量分布が狭く、規則性を中程度に制御しているために、融点が一つであり、従来の触媒により得られる重合体に比べ極めて均一な構造であり、他の熱可塑性樹脂との相溶性に優れると共に、熱可塑性樹脂とエラストマーの相溶化剤としての役割を示すことを見出し、本発明を完成するに至った。

即ち、本発明は、

1. 熱可塑性樹脂(1) 0.1～99.9質量%、炭素数10以上の $\alpha$ -オレフィンを50モル%以上含む高級 $\alpha$ -オレフィン重合体(3) 0.1～99.9質量%からなる熱可塑性樹脂組成物、
2. 熱可塑性樹脂(1) 0.1～99.9質量%、エラストマー(2) 0

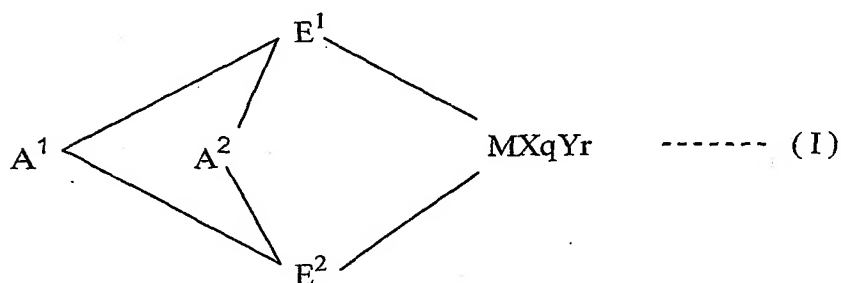
～99.8質量%（0を含まず）、炭素数10以上の $\alpha$ -オレフィンを50モル%以上含む高級 $\alpha$ -オレフィン重合体（3）0.1～99.9質量%からなる熱可塑性樹脂組成物、

3. 高級 $\alpha$ -オレフィン重合体（3）の立体規則性指標値M2（モル%）が、50モル%以上である上記1又は上記2に記載の熱可塑性樹脂組成物、

4. 高級 $\alpha$ -オレフィン重合体（3）のGPB法により測定した重量平均分子量（Mw）が、1,000～10,000,000で、分子量分布（Mw/Mn）が4.0以下である上記1又は2に記載の熱可塑性樹脂組成物、

5. 高級 $\alpha$ -オレフィン重合体（3）の融点（Tm）が、一つであり、且つ0～100℃である上記1又は2に記載の熱可塑性樹脂組成物、

6. 高級 $\alpha$ -オレフィン重合体（3）が、（A）下記一般式（I）で表される遷移金属化合物、及び（B）（B-1）該（A）成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物及び（B-2）アルミノキサンから選ばれる少なくとも一種の成分を含有する重合用触媒の存在下、炭素数10以上の $\alpha$ -オレフィンを重合させて得られたものである上記1又は2に記載の熱可塑性樹脂組成物、



〔式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、 $E^1$ 及び $E^2$ はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の

中から選ばれた配位子であって、 $A^1$ 及び $A^2$ を介して架橋構造を形成しており、又、それらは互いに同一でも異なってもよく、 $X$ は $\sigma$ 結合性の配位子を示し、 $X$ が複数ある場合、複数の $X$ は同じでも異なってもよく、他の $X$ 、 $E^1$ 、 $E^2$ 又は $Y$ と架橋していてもよい。

$Y$ はルイス塩基を示し、 $Y$ が複数ある場合、複数の $Y$ は同じでも異なってもよく、他の $Y$ 、 $E^1$ 、 $E^2$ 又は $X$ と架橋していてもよく、 $A^2$ 及び $A^2$ は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-BO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-PR^1-$ 、 $-P(O)R^1-$ 、 $-BR^1-$ 又は $-AR^1-$ を示し、 $R^1$ は水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基又は炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよい。

$q$ は1～5の整数で $[(Mの原子価) - 2]$ を示し、 $r$ は0～3の整数を示す。]

7. 上記1又は2に記載の熱可塑性樹脂組成物からなる成形体及び

8. 上記1又は2に記載の熱可塑性樹脂組成物からなるシート又はフィルム

に関するものである

#### 発明を実施するための最良の形態

以下に、本発明について詳細に説明する。

先ず、本発明の熱可塑性樹脂(1)としては、エラストマー(2)以外の下記オレフィン重合体(1A)、 $\alpha$ -オレフィン単独重合体、 $\alpha$ -オレフィン共重合体、 $\alpha$ -オレフィンとビニルモノマーとの共重合体、エチレン-不飽和カルボン酸エステル共重合体、エチレン・カルボン酸不飽和

エステル共重合体等のポリオレフィン系樹脂、又はポリスチレンやゴム強化ポリスチレン（HIPS）、アイソタクティックポリスチレン、シンジオタクタクティックポリスチレン等のポリスチレン系樹脂、アクリロニトリルースチレン樹脂（AS）やアクリロニトリルブタジエンスチレン樹脂（ABS）等のポリアクリルニトリル系樹脂、ポリメタクリレート系樹脂、ポリアミド系樹脂、ポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリフェニレン系樹脂、ポリフェニレンエーテル系樹脂、ポリフェニレンスルフィド系樹脂、ポリフェニレンスルホン系樹脂及び石油樹脂等が挙げられる。

上記オレフィン重合体（1A）としては、オレフィンの単独重合体又は2種以上のオレフィンの共重合体である。

具体例としては、結晶性ポリプロピレン、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィンランダム共重合体、プロピレン・ $\alpha$ -オレフィンブロック共重合体、高密度ポリエチレン、ポリブテン-1、ポリ-4-メチルペンテン-1、高圧法低密度ポリエチレン、直鎖状低密度ポリエチレン及び極低密度ポリエチレン等が挙げられる

ここでオレフィンの具体例としては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-ヘキセン、4-メチル-1-ペンテン、3-メチル-1-ペンテン、1-オクテン、3-メチル-1-ブテン、1-デセン、1-ドデセン、1-テトラデセン、1-ヘキサデセン、1-オクタデセン、1-エイコセン等の炭素原子数が2～20の $\alpha$ -オレフィン；シクロペンテン、シクロヘプテン、ノルボルネン、5-エチル-2-ノルボルネン、テトラシクロドデセン、2-エチル-1,4,5,8-ジメタノー1,2,3,4,4a,5,8,8a-オクタヒドロナフタレン等の炭素原子数が3～20の環状オレフィンが挙げられる。

更に、スチレン、ビニルシクロヘキサン、ジエン等を挙げることもで

きる。

オレフィン重合体（1 A）は、炭素原子数が2～6のオレフィンを主な構成単位とする重合体であることが好ましく、更に、プロピレン単位を主な構成単位とする重合体（プロピレン重合体）であることが好ましく、特にプロピレン単独重合体が好ましい。

オレフィン重合体（1 A）が炭素数10以上の $\alpha$ -オレフィンを含む場合には、炭素数10以上の $\alpha$ -オレフィン以外のモノマーを50モル%以上含むことが必要である。

オレフィン重合体（1 A）が、プロピレン重合体である場合には、プロピレンから誘導される構成単位を80～100モル%、好ましくは90～100モル%、より好ましくは92～100モル%の割合で含有し、エチレンから誘導される構成単位を0～10モル%、好ましくは0～8モル%、より好ましくは0～6モル%の割合で含有し、炭素数4～12のオレフィンより選ばれるオレフィンから誘導される構成単位が0～15モル%、好ましくは0～10モル%、より好ましくは0～5モル%の割合で含有する重合体であることが好ましい。

オレフィン重合体（1 A）は、上記のようなオレフィンから誘導される構成単位以外に、3-メチル-1-ブテン、3-メチル-1-ペンテン、3-エチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ペンテン、4-メチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ヘキセン、4, 4-ジメチル-1-ペンテン、4-エチル-1-ヘキセン、3-エチル-1-ヘキセン、アリルナフタレン、アリルノルボルナン、スチレン、ジメチルスチレン類、ビニルナフタレン類、アリルトルエン類、アリルベンゼン、ビニルシクロヘキサン、ビニルシクロペンタン、ビニルシクロヘプタン等の分岐構造を有するオレフィンから誘導される構成単位；1, 3-ブタジエン、1, 3-ペンタジエン、1, 4-ペンタジエン、1, 3-ヘキサジエン、1, 4-



ヘキサジエン、1, 5-ヘキサジエン、4-メチル-1, 4-ヘキサジエン、5-メチル-1, 4-ヘキサジエン、6-メチル-1, 6-オクタジエン、7-メチル-1, 6-オクタジエン、6-エチル-1, 6-オクタジエン、6-プロピル-1, 6-オクタジエン、6-ブチル-1, 6-オクタジエン、6-メチル-1, 6-オクタジエン、7-メチル-1, 6-オクタジエン、6-エチル-1, 6-オクタジエン、7-エチル-1, 6-ノナジエン、6-メチル-1, 6-デカジエン、7-メチル-1, 6-デカジエン、6-メチル-1, 6-ウンデカジエン、1, 7-オクタジエン、1, 9-デカジエン、イソプレン、ブタジエン、エチリデンノルボルネン、ビニルノルボルネン、ジシクロペンタジエン等の炭素数4~20のジエン化合物から誘導される構成単位を5モル%以下の割合で含有していてもよい。

このようなオレフィン重合体(1A)は、テトラリン中、135℃で測定した極限粘度 $[\eta]$ が0.5~10 dl/g、好ましくは1.5~3.5 dl/gの範囲にあることが好ましい。

熱可塑性樹脂(1)は、一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

エラストマー(2)としては、オレフィン系エラストマー及びスチレン系熱可塑性エラストマー等ゴム弾性的な性質を持つ物質を挙げることができる。

オレフィン系エラストマーとしては、エチレン、プロピレン、1-ブテン、1-ペンテン、1-オクテン等の $\alpha$ -オレフィンが共重合してなるエラストマー又はこれらと環状オレフィン、スチレン系モノマー、非共役ジエンとが共重合してなるエラストマーやプラストマーと呼ばれているもの等が挙げられる。

一般的には、密度が0.91 g/cm<sup>3</sup>以下のものがプラストマーやエ

ラストマーと呼ばれているが、ゴム弾性的な性質を持つものであれば密度には制限されず、化学的架橋されているものでも化学的架橋されていないものでも良い。

非共役ジエンとしては、ジシクロペンタジエン、1, 4-ヘキサジエン、ジシクロオクタジエン、メチレンノルボルネン、5-エチリデン-2-ノルボルネン等を挙げることができる。

このようなオレフィン系エラストマーとしては、具体的には、エチレン・プロピレン共重合体エラストマー、エチレン・1-ブテン共重合体エラストマー、エチレン・プロピレン・1-ブテン共重合体エラストマー、エチレン・1-ヘキセン共重合体エラストマー、エチレン・1-オクテ共重合体エラストマー、エチレン・スチレン共重合体エラストマー、エチレン・ノルボルネン共重合体エラストマー、プロピレン・1-ブテン共重合体エラストマー、エチレン・プロピレン・非共役ジエン共重合体エラストマー、エチレン・1-ブテン-非共役ジエン共重合体エラストマー、エチレン・プロピレン・1-ブテン-非共役ジエン共重合体エラストマー等のオレフィンを主成分とする無定形の弾性共重合体を挙げることができる。

これらの中でも、炭素原子数が2～8のオレフィンを主な構成単位とする重合体であることが好ましく、更に、エチレン単位を主な構成単位とする共重合体であることが好ましく、特に、エチレン-オクテン共重合体エラストマーが好ましい。

上記のようなオレフィン系エラストマーの230℃、荷重2.16 kg (21.2 N) で測定されるメルトフローレート (MFR) は、0.01～50 g/10分、好ましくは0.01～10 g/10分、更に好ましくは0.01～5 g/10分であることが好ましい。

又、スチレン系熱可塑性エラストマーとしては、スチレン系化合物と共役ジエン化合物のブロック共重合体及びその水添体が挙げられる。

このスチレン系化合物としては、スチレン、 $\alpha$ -メチルスチレン、 $p$ -メチルスチレン、 $p$ - $t$ -ブチルスチレン等のアルキルスチレン、 $p$ -メトキシスチレン、ビニルナフタレン等が挙げられる。

これらの中でもスチレンが好ましい。

共役ジエン化合物としては、ブタジエン、イソプレン、ピペリレン、メチルペンタジエン、フェニルブタジエン、3, 4-ジメチル-1, 3-ヘキサジエン、4, 5-ジエチル-1, 3-オクタジエン等が挙げられる。

これらの中でもブタジエン及びイソプレンが好ましい。

又、このスチレン系熱可塑性エラストマーの分子構造は、直鎖状、分岐状、放射状又はこれらの組み合わせ等いずれであってもよい。

このようなスチレン系熱可塑性エラストマーとしては、具体的には、スチレン・ブタジエンジブロック共重合体、スチレン・ブタジエン・スチレントリブロック共重合体、スチレン・イソプレンジブロック共重合体、スチレン・イソプレン・スチレントリブロック共重合体、スチレン・ブタジエンジブロック共重合体の水素添加物、スチレン・ブタジエン・スチレントリブロック共重合体の水素添加物、スチレン・イソプレンジブロック共重合体の水素添加物、スチレン・イソプレン・スチレントリブロック共重合体の水素添加物等を挙げることができる。

エラストマー(2)としては、一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

本発明の高級 $\alpha$ -オレフィン重合体(3)は、炭素数10以上の $\alpha$ -オレフィンを主成分とする重合体であり、より好ましくは、炭素数10~40の $\alpha$ -オレフィンであり、更に好ましくは炭素数10~26の $\alpha$ -オレフィンを主成分とする重合体である。

炭素数が10未満の $\alpha$ -オレフィンであると、重合体のべたつき、強度低下及び他樹脂との相溶性低下につながるおそれがある。

炭素数10以上の $\alpha$ -オレフィンの含有量は、50～100モル%が好ましく、更に好ましくは65～100モル%、特に好ましくは80～100モル%、一層好ましくは90～100モル%である。

炭素数10以上の高級 $\alpha$ -オレフィンの含有量が50モル%未満では、他樹脂との相溶性が低下する。

又、本発明の高級 $\alpha$ -オレフィン重合体(3)は、アイソタクチック構造が好適で、立体規則性指標値M2(モル%)が50モル%以上であることが好ましい。

更に好ましくは50～90モル%、特に好ましくは55～85モル%、一層好ましくは55～75モル%である。

このように、立体規則性を中程度以上、更には中程度に制御することにより、本発明の目的を達成することができる。

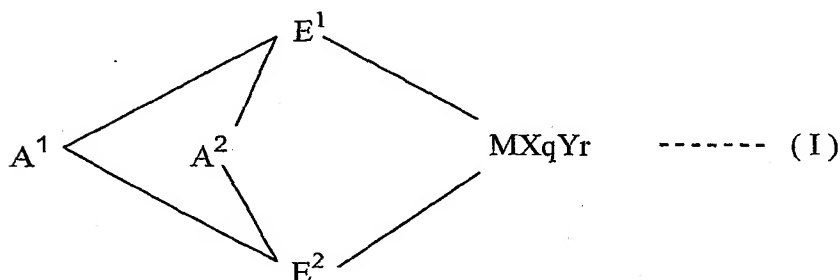
又、本発明の高級 $\alpha$ -オレフィン重合体(3)は、以下の性質を持つことが好ましい。

即ち、示差走査型熱量計(DSC)を用い、試料を窒素雰囲気下-30℃で5分間保持した後、190℃まで、10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブから観測されるピークのピークトップとして定義される融点(TmD)を有し、更に、190℃で5分保持した後、-30℃まで、5℃/分で降温させ、-30℃で5分保持した後、190℃まで10℃/分で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブから観測されるピークが1つで、且つ、そのピークトップとして定義される融点(Tm)が0～100℃、好ましくは20～80℃、更に好ましくは25～55℃である。

本発明の $\alpha$ -オレフィン重合体はこのような関係を満たすことにより、常温でべたつきが発生しがたく、貯蔵性や二次加工性に優れたものとなるとともに、低温で均一に溶融するため加工性に優れたものとなる。

次に、本発明の高級 $\alpha$ -オレフィン重合体(3)は、以下に示すメタロセン系触媒を用いて製造することができ、その中でも特に、アイソタクチックポリマーを合成することができる、 $C_2$ 対称及び $C_1$ 対称の遷移金属化合物を用いることが好ましく、特に $C_2$ 対称の遷移金属化合物を用いることが好ましい。

即ち、(A)下記一般式(I)で表される遷移金属化合物、及び(B)(B-1)該(A)成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物及び(B-2)アルミノキサンから選ばれる少なくとも一種の成分を含有する重合用触媒の存在下、炭素数10以上の $\alpha$ -オレフィンを重合させる方法である。



[式中、Mは周期律表第3～10族又はランタノイド系列の金属元素を示し、 $E^1$ 及び $E^2$ はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、 $A^1$ 及び $A^2$ を介して架橋構造を形成しており、又それらは互いに同一でも異なってもよく、Xは $\sigma$ 結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なってもよく、他のX、 $E^1$ 、 $E^2$ 又はYと架橋していてもよい。

Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なってもよく、他のY、 $E^1$ 、 $E^2$ 又はXと架橋していてもよく、 $A^2$ 及び $A^1$ は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20

の炭化水素基、炭素数 1 ～ 20 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-BO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-PR^1-$ 、 $-P(O)R^1-$ 、 $-BR^1-$ 又は $-AlR^1-$ を示し、 $R^1$ は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基又は炭素数 1 ～ 20 のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよい。

$q$  は 1 ～ 5 の整数で  $[(M \text{ の原子価}) - 2]$  を示し、 $r$  は 0 ～ 3 の整数を示す。]

上記一般式 (I) において、 $M$  は周期律表第 3 ～ 10 族又はランタノイド系列の金属元素を示し、具体例としてはチタン、ジルコニウム、ハフニウム、イットリウム、バナジウム、クロム、マンガン、ニッケル、コバルト、パラジウム及びランタノイド系金属等が挙げられるが、これらの中ではオレフィン重合活性等の点からチタン、ジルコニウム及びハフニウムが好適である。

$E^1$  及び  $E^2$  はそれぞれ、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基 ( $-N<$ )、ホスフィン基 ( $-P<$ )、炭化水素基 [ $>CR-$ 、 $>C<$ ] 及び珪素含有基 [ $>SiR-$ 、 $>Si<$ ] (但し、 $R$  は水素又は炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基又はヘテロ原子含有基である) の中から選ばれた配位子を示し、 $A^1$  及び  $A^2$  を介して架橋構造を形成している。

又、 $E^1$  及び  $E^2$  は互いに同一でも異なってもよい。この  $E^1$  及び  $E^2$  としては、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基及び置換インデニル基が好ましい。

又、 $X$  は  $\sigma$  結合性の配位子を示し、 $X$  が複数ある場合、複数の  $X$  は同じでも異なってもよく、他の  $X$ 、 $E^1$ 、 $E^2$  又は  $Y$  と架橋していてもよ

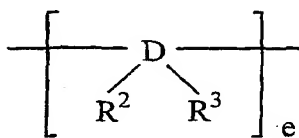
い。

該Xの具体例としては、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数1～20のアミド基、炭素数1～20の珪素含有基、炭素数1～20のホスフィド基、炭素数1～20のスルフィド基及び炭素数1～20のアシル基等が挙げられる。

一方、Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なっているいてもよく、他のYやE<sup>1</sup>、E<sup>2</sup>又はXと架橋していてもよい。

該Yのルイス塩基の具体例としては、アミン類、エーテル類及びホスフィン類、チオエーテル類等を挙げる事ができる。

次に、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、 $-O-$ 、 $-CO-$ 、 $-S-$ 、 $-SO_2-$ 、 $-Se-$ 、 $-NR^1-$ 、 $-PR^1-$ 、 $-P(O)R^1-$ 、 $-CR^1-$ 又は $-AlR^1-$ を示し、R<sup>1</sup>は水素原子、ハロゲン原子又は炭素数1～20の炭化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なっているいてもよい。このような架橋基としては、例えば、一般式



(Dは炭素、ケイ素又はスズ、R<sup>2</sup>及びR<sup>3</sup>はそれぞれ水素原子又は炭素数1～20の炭化水素基で、それらは互いに同一でも異なっているいてもよく、又、互いに結合して環構造を形成していてもよい。eは1～4の整数を示す。)

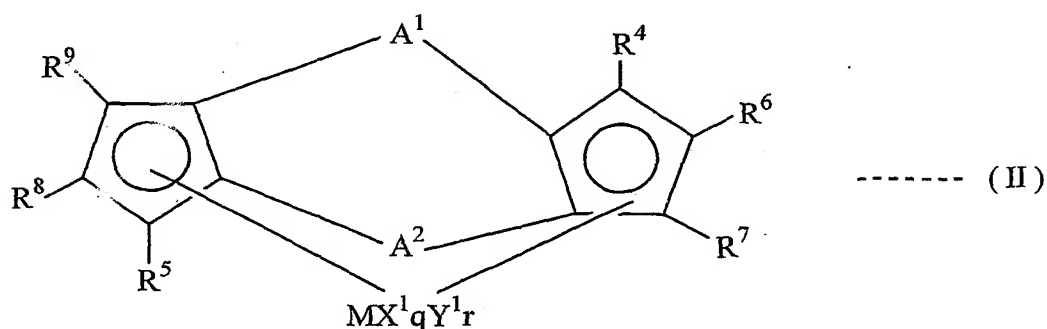
で表されるものが挙げられ、その具体例としては、メチレン基、エチレン

基、エチリデン基、プロピリデン基、イソプロピリデン基、シクロヘキシリデン基、1, 2-シクロヘキシレン基、ビニリデン基 ( $\text{CH}_2=\text{C}=\text{}$ )、ジメチルシリレン基、ジフェニルシリレン基、メチルフェニルシリレン基、ジメチルゲルミレン基、ジメチルスタニレン基、テトラメチルジシリレン基及びジフェニルジシリレン基等を挙げることができる。

これらの中で、エチレン基、イソプロピリデン基及びジメチルシリレン基が好適である。

$q$  は 1 ~ 5 の整数で  $[(\text{Mの原子価}) - 2]$  を示し、 $r$  は 0 ~ 3 の整数を示す。

このような一般式 (I) で表される遷移金属化合物の中では、一般式 (II)



で表される二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体を配位子とする遷移金属化合物が好ましい。

上記一般式 (II) において、 $\text{M}$ 、 $\text{A}^1$ 、 $\text{A}^2$ 、 $q$  及び  $r$  は一般式 (I) と同じである。

$\text{X}^1$  は  $\sigma$  結合性の配位子を示し、 $\text{X}^1$  が複数ある場合、複数の  $\text{X}^1$  は同じでも異なってもよく、他の  $\text{X}^1$  又は  $\text{Y}^1$  と架橋していてもよい。

この  $\text{X}^1$  の具体例としては、一般式 (I) の  $\text{X}$  の説明で例示したものと同一ものを挙げることができる。

$\text{Y}^1$  はルイス塩基を示し、 $\text{Y}^1$  が複数ある場合、複数の  $\text{Y}^1$  は同じでも異



なっているとしてもよく、他の $Y^1$ 又は $X^1$ と架橋していてもよい。

この $Y^1$ の具体例としては、一般式 (I) の $Y$ の説明で例示したものと  
同じものを挙げることができる。

$R^4 \sim R^9$ は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20の炭  
化水素基、炭素数1～20のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基又はヘ  
テロ原子含有基を示すが、その少なくとも一つは水素原子でないことが必  
要である。

又、 $R^4 \sim R^9$ は、互いに同一でも異なっているとしてもよく、隣接する基同  
士が互いに結合して環を形成していてもよい。

中でも、 $R^6$ と $R^7$ は、環を形成していること及び $R^8$ と $R^9$ は環を形成  
していることが好ましい。

$R^4$ 及び $R^5$ としては、酸素、ハロゲン、珪素等のヘテロ原子を含有す  
る基が重合活性が高くなり好ましい。

この二重架橋型ビスシクロペンタジエニル誘導体を配位子とする遷移  
金属化合物は、配位子間の架橋基にケイ素を含むものが好ましい。

一般式 (I) で表される遷移金属化合物の具体例としては、(1,  
2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス (インデニル) ジルコニ  
ウムジクロリド, (1, 2'-メチレン) (2, 1'-メチレン) -ビス  
(インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-イソプロピリデ  
ン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス (インデニル) ジルコニウム  
ジクロリド, (1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス (3  
-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-エチレン)  
(2, 1'-エチレン) -ビス (4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウ  
ムジクロリド, (1, 2'-エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス  
(4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-  
エチレン) (2, 1'-エチレン) -ビス (5, 6-ジメチルインデニ

ル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (4, 7-ジイソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (3-メチル-4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (5, 6-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -メチレン) (2, 1' -エチレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -メチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3-n-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3-i-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (3-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (4, 5-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) -ビス (4-イソプロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジ

メチルシリレン) ビス (5, 6-ジメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (4, 7-ジ-*i*-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (4-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (3-メチル-4-*i*-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (5, 6-ベンゾインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス (3-*i*-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス (3-*n*-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-イソプロピリデン) -ビス (3-フェニルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン) -ビス (3-メチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-メチレン) -ビス (3-*i*-プロピルインデニル) ジルコニウムジクロリド,

(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス (3-n  
-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシ  
リレン) (2, 1' -メチレン) -ビス (3-トリメチルシリルメチルイ  
ンデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン)  
(2, 1' -メチレン) -ビス (3-トリメチルシリルインデニル) ジル  
コニウムジクロリド, (1, 2' -ジフェニルシリレン) (2, 1' -メ  
チレン) -ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジ  
フェニルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス (3-メチルインデニ  
ル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジフェニルシリレン) (2,  
1' -メチレン) -ビス (3-i-プロピルインデニル) ジルコニウムジ  
クロリド, (1, 2' -ジフェニルシリレン) (2, 1' -メチレン) -  
ビス (3-n-ブチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'  
-ジフェニルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス (3-トリメチル  
シリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジフェ  
ニルシリレン) (2, 1' -メチレン) -ビス (3-トリメチルシリルイ  
ンデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン)  
(2, 1' -ジメチルシリレン) (3-メチルシクロペンタジエニル)  
(3'-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1,  
2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3-メチル  
シクロペンタジエニル) (3'-メチルシクロペンタジエニル) ジルコニ  
ウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -エチレ  
ン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (3'-メチルシクロペンタジ  
エニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -  
メチレン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (3'-メチルシクロペ  
ンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2,  
1' -イソプロピリデン) (3-メチルシクロペンタジエニル) (3' -

メチルシクロペンタジエンル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -メチレン) (2, 1' -メチレン) (3-メチルシクロペンタジエンル) (3' -メチルシクロペンタジエンル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -メチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3-メチルシクロペンタジエンル) (3' -メチルシクロペンタジエンル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -イソプロピリデン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3-メチルシクロペンタジエンル) (3' -メチルシクロペンタジエンル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエンル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエンル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエンル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエンル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -エチレン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエンル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエンル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -メチレン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエンル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエンル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエンル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエンル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -メチレン) (2, 1' -メチレン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエンル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエンル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -メチレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエンル) (3', 4'-ジメチルシクロペンタジエンル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -イソプロピリデン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3, 4-ジメチルシクロペンタジエンル)

(3', 4' -ジメチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド,  
(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) (3-  
メチル-5-エチルシクロペンタジエニル) (3' -メチル-5' -エチ  
ルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチ  
ルシリレン) (2, 1' -ジメチルシリレン) (3-メチル-5-エチル  
シクロペンタジエニル) (3' -メチル-5' -エチルシクロペンタジエ  
ニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2,  
1' -ジメチルシリレン) (3-メチル-5-イソプロピルシクロペンタ  
ジエニル) (3' -メチル-5' -イソプロピルシクロペンタジエニル)  
ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -  
ジメチルシリレン) (3-メチル-5-n-ブチルシクロペンタジエニ  
ル) (3' -メチル-5' -n-ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニ  
ウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -ジメチル  
シリレン) (3-メチル-5-フェニルシクロペンタジエニル) (3' -メ  
チル-5' -フェニルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド,  
(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3-  
メチル-5-エチルシクロペンタジエニル) (3' -メチル-5' -エチ  
ルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチ  
ルシリレン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3-メチル-5-i-プ  
ロピルシクロペンタジエニル) (3' -メチル-5' -i-プロピルシク  
ロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリ  
レン) (2, 1' -イソプロピリデン) (3-メチル-5-n-ブチルシ  
クロペンタジエニル) (3' -メチル-5' -n-ブチルシクロペンタジ  
エニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2,  
1' -イソプロピリデン) (3-メチル-5-フェニルシクロペンタジエ  
ニル) (3' -メチル-5' -フェニルシクロペンタジエニル) ジルコニウ

ムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -エチレン)  
(3 -メチル - 5 -エチルシクロペンタジエニル) (3' -メチル - 5'  
-エチルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -  
ジメチルシリレン) (2, 1' -エチレン) (3 -メチル - 5 -i -プロ  
ピルシクロペンタジエニル) (3' -メチル - 5' -i -プロピルシクロ  
ペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレ  
ン) (2, 1' -エチレン) (3 -メチル - 5 -n -ブチルシクロペンタ  
ジエニル) (3' -メチル - 5' -n -ブチルシクロペンタジエニル) ジ  
ルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -エ  
チレン) (3 -メチル - 5 -フェニルシクロペンタジエニル) (3' -メ  
チル - 5' -フェニルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド,  
(1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -メチレン) (3 -メチル -  
5 -エチルシクロペンタジエニル) (3' -メチル - 5' -エチルシクロ  
ペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレ  
ン) (2, 1' -メチレン) (3 -メチル - 5 -i -プロピルシクロペン  
タジエニル) (3' -メチル - 5' -i -プロピルシクロペンタジエニ  
ル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2,  
1' -メチレン) (3 -メチル - 5 -n -ブチルシクロペンタジエニル)  
(3' -メチル - 5' -n -ブチルシクロペンタジエニル) ジルコニウム  
ジクロリド, (1, 2' -ジメチルシリレン) (2, 1' -メチレン)  
(3 -メチル - 5 -フェニルシクロペンタジエニル) (3' -メチル -  
5' -フェニルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1,  
2' -エチレン) (2, 1' -メチレン) (3 -メチル - 5 -i -プロピ  
ルシクロペンタジエニル) (3' -メチル - 5' -i -プロピルシクロペ  
ンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2' -エチレン) (2,  
1' -イソプロピリデン) (3 -メチル - 5 -i -プロピルシクロペンタ

ジエニル) (3'-メチル-5'-i-プロピルシクロペンタジエニル)  
ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-メチレン) (2, 1'-メチレ  
ン) (3'-メチル-5'-i-プロピルシクロペンタジエニル) (3'-メ  
チル-5'-i-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリ  
ド, (1, 2'-メチレン) (2, 1'-イソプロピリデン) (3'-メチ  
ル-5'-i-プロピルシクロペンタジエニル) (3'-メチル-5'-i  
-プロピルシクロペンタジエニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'  
-ジフェニルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (インデニ  
ル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-ジイソプロピルシリレン)  
(2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (インデニル) ジルコニウムジクロ  
リド, (1, 2'-ジイソプロピルシリレン) (2, 1'-ジイソプロピ  
ルシリレン) ビス (インデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-  
ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (インデニル) (3  
-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1, 2'-  
ジフェニルシリレン) (2, 1'-ジフェニルシリレン) (インデニル)  
(3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1,  
2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (インデニ  
ル) (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1,  
2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジフェニルシリレン) (インデニ  
ル) (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド, (1,  
2'-ジイソプロピルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (イン  
デニル) (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロリド,  
(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジイソプロピルシリレン)  
(インデニル) (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコニウムジクロ  
リド, (1, 2'-ジイソプロピルシリレン) (2, 1'-ジイソプロピ  
ルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルインデニル) ジルコ



ニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-ジフェニルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジフェニルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジフェニルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジイソプロピルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド、(1, 2'-ジイソプロピルシリレン) (2, 1'-ジイソプロピルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロリド等及びこれらの化合物におけるジルコニウムをチタン又はハフニウムに置換したものを挙げることができ、これらに限定されるものではない。

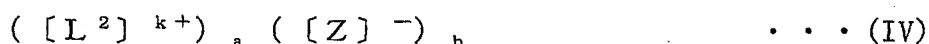
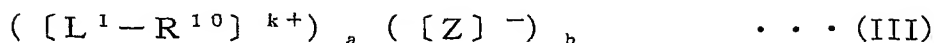
又、他の族又はランタノイド系列の金属元素の類似化合物であってもよい。

又、上記化合物において、(1, 1'-) (2, 2'-) が (1, 2'-) (2, 1'-) であってもよく、(1, 2'-) (2, 1'-) が (1, 1'-) (2, 2'-) であってもよい。

しかし、(1, 2'-) (2, 1'-) の方が好ましい。

次に、(B) 成分のうちの (B-1) 成分としては、上記 (A) 成分の遷移金属化合物と反応して、イオン性の錯体を形成しうる化合物であれ

ば、いずれのものでも使用できるが、次の一般式 (III), (IV)



(但し、 $L^2$ は $M^2$ 、 $R^{11}R^{12}M^3$ 、 $R^{13}_3C$ 又は $R^{14}M^3$ である。)

〔(III), (IV)式中、 $L^1$ は、ルイス塩基、 $[Z]^-$ は、非配位性アニオン $[Z^1]^-$ 及び $[Z^2]^-$ 、ここで $[Z^1]^-$ は、複数の基が元素に結合したアニオン、即ち $[M^1G^1G^2 \dots G^f]^-$  (ここで、 $M^1$ は周期律表第5～15族元素、好ましくは周期律表第13～15族元素を示す。

$G^1 \sim G^f$ は、それぞれ水素原子、ハロゲン原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数2～40のジアルキルアミノ基、炭素数1～20のアルコキシ基、炭素数6～20のアリール基、炭素数6～20のアリールオキシ基、炭素数7～40のアルキルアリール基、炭素数7～40のアリールアルキル基、炭素数1～20のハロゲン置換炭化水素基、炭素数1～20のアシルオキシ基、有機メタロイド基、又は炭素数2～20のヘテロ原子含有炭化水素基を示す。 $G^1 \sim G^f$ のうち2つ以上が環を形成していてもよい。

$f$ は、 $[(\text{中心金属}M^1\text{の原子価}) + 1]$ の整数を示す。)、 $[Z^2]^-$ は、酸解離定数の逆数の対数 ( $pK_a$ ) が-10以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基、又は一般的に超強酸と定義される酸の共役塩基を示す。又、ルイス塩基が配位していてもよい。

又、 $R^{10}$ は、水素原子、炭素数1～20のアルキル基、炭素数6～20のアリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基を示し、 $R^{11}$ 及び $R^{12}$ は、それぞれシクロペンタジエニル基、置換シクロペンタジエニル基、インデニル基又はフルオレニル基、 $R^{13}$ は、炭素数1～20のアルキル基、アリール基、アルキルアリール基又はアリールアルキル基

を示す。

$R^{14}$ は、テトラフェニルポルフィリン、フタロシアニン等の大環状配位子を示す。

$k$ は、 $[L^1 - R^{10}]$ 、 $[L^2]$ のイオン価数で1～3の整数、 $a$ は1以上の整数、 $b = (k \times a)$ である。

$M^2$ は、周期律表第1～3、11～13、17族元素を含むものであり、 $M^3$ は、周期律表第7～12族元素を示す。]

で表されるものを好適に使用することができる。

ここで、 $L^1$ の具体例としては、アンモニア、メチルアミン、アニリン、ジメチルアミン、ジエチルアミン、 $N$ -メチルアニリン、ジフェニルアミン、 $N$ 、 $N$ -ジメチルアニリン、トリメチルアミン、トリエチルアミン、トリー $n$ -ブチルアミン、メチルジフェニルアミン、ピリジン、 $p$ -ブローモ $N$ 、 $N$ -ジメチルアニリン、 $p$ -ニトロ $N$ 、 $N$ -ジメチルアニリン等のアミン類、トリエチルホスフィン、トリフェニルホスフィン、ジフェニルホスフィン等のホスフィン類、テトラヒドロチオフェン等のチオエーテル類、安息香酸エチル等のエステル類、アセトニトリル、ベンゾニトリル等のニトリル類等を挙げることができる。

$R^{10}$ の具体例としては、水素、メチル基、エチル基、ベンジル基、トリチル基等を挙げることができ、 $R^{11}$ 、 $R^{12}$ の具体例としては、シクロペンタジエニル基、メチルシクロペンタジエニル基、エチルシクロペンタジエニル基、ペンタメチルシクロペンタジエニル基等を挙げることができる。

$R^{13}$ の具体例としては、フェニル基、 $p$ -トリル基、 $p$ -メトキシフェニル基等を挙げることができ、 $R^{14}$ の具体例としては、テトラフェニルポルフィリン、フタロシアニン、アリル、メタリル等を挙げることができる。

又、 $M^2$ の具体例としては、Li, Na, K, Ag, Bu, Br, I, I<sub>3</sub>等を挙げることができ、 $M^3$ の具体例としては、Mn, Fe, Co, Ni, Zn等を挙げることができる。

又、 $[Z^1]^-$ 、即ち $[M^1G^1G^2 \cdots G^f]$ において、 $M^1$ の具体例としては、B, Al, Si, P, As及びSb等、好ましくは、B及びAlが挙げられる。

又、 $G^1, G^2 \sim G^f$ の具体例としては、ジアルキルアミノ基としてジメチルアミノ基、ジエチルアミノ基等、アルコキシ基若しくはアリアルオキシ基としてメトキシ基、エトキシ基、*n*-ブトキシ基、フェノキシ基等、炭化水素基としてメチル基、エチル基、*n*-プロピル基、イソプロピル基、*n*-ブチル基、イソブチル基、*n*-オクチル基、*n*-エイコシル基、フェニル基、*p*-トリル基、ベンジル基、4-*t*-ブチルフェニル基、3, 5-ジメチルフェニル基等、ハロゲン原子としてフッ素、塩素、臭素、ヨウ素、ヘテロ原子含有炭化水素基として

-フルオロフェニル基、3, 5-ジフルオロフェニル基、ペンタクロロフェニル基、3, 4, -トリフルオロフェニル基、ペンタフルオロフェニル基、3, 5-ビス(トリフルオロメチル)フェニル基、ビス(トリメチルシリル)メチル基等、有機メタロイド基としてペンタメチルアンチモン基、トリメチルシリル基、トリメチルゲルミル基、ジフェニルアルシン基、ジシクロヘキシルアンチモン基、ジフェニル硼素等が挙げられる。

又、非配位性のアニオン、即ち $pK_a$ が-10以下のブレンステッド酸単独又はブレンステッド酸及びルイス酸の組合わせの共役塩基 $[Z^2]^-$ の具体例としては、トリフルオロメタンスルホン酸アニオン(CF<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>)<sup>-</sup>、ビス(トリフルオロメタンスルホンイル)メチルアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホンイル)ベンジルアニオン、ビス(トリフルオロメタンスルホンイル)アミド、過塩素酸アニオン(ClO<sub>4</sub>)<sup>-</sup>、トリフ

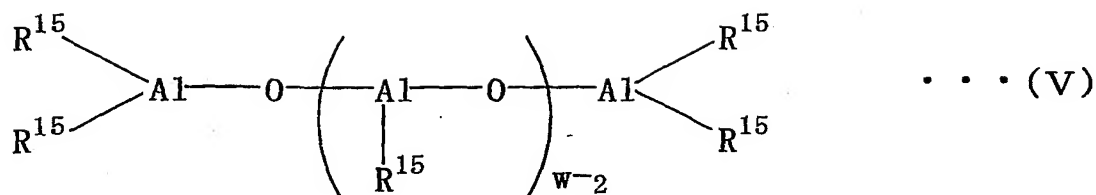
ルオロ酢酸アニオン ( $\text{CF}_3\text{BO}_2$ )<sup>-</sup>, ヘキサフルオロアンチモンアニオン ( $\text{SbF}_6$ )<sup>-</sup>, フルオロスルホン酸アニオン ( $\text{FSO}_3$ )<sup>-</sup>, クロロスルホン酸アニオン ( $\text{ClSO}_3$ )<sup>-</sup>, フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化アンチモン ( $\text{FSO}_3/\text{SbF}_5$ )<sup>-</sup>, フルオロスルホン酸アニオン/5-フッ化砒素 ( $\text{CSO}_3/\text{AsF}_5$ )<sup>-</sup>, トリフルオロメタンズルホン酸/5-フッ化アンチモン ( $\text{CF}_3\text{SO}_3/\text{SbF}_5$ )<sup>-</sup>等を挙げる事ができる。

このような前記 (A) 成分の遷移金属化合物と反応してイオン性の錯体を形成するイオン性化合物、即ち (B-1) 成分化合物の具体例としては、テトラフェニル硼酸トリエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリ-n-ブチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラフェニル硼酸メチル(トリ-n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ベンジル(トリ-n-ブチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸ジメチルジフェニルアンモニウム、テトラフェニル硼酸トリフェニル(メチル)アンモニウム、テトラフェニル硼酸トリメチルアニリニウム、テトラフェニル硼酸メチルピリジニウム、テトラフェニル硼酸ベンジルピリジニウム、テトラフェニル硼酸メチル(2-シアノピリジニウム)、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリ-n-ブチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラ-n-ブチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸テトラエチルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸ベンジル(トリ-n-ブチル)アンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸メチルジフェニルアンモニウム、テトラキス(ペンタフルオロフェニル)硼酸トリフェニル(メチル)アン

モニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチルアニリニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ジメチルアニリニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリメチルアニリニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチルピリジニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ベンジルピリジニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチル（2-シアノピリジニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ベンジル（2-シアノピリジニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸メチル（4-シアノピリジニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリフェニルホスホニウム、テトラキス〔ビス（3，5-ジトリフルオロメチル）フェニル〕硼酸ジメチルアニリニウム、テトラフェニル硼酸フェロセニウム、テトラフェニル硼酸銀、テトラフェニル硼酸トリチル、テトラフェニル硼酸テトラフェニルポルフィリンマンガン、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸フェロセニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸（1，1'-ジメチルフェロセニウム）、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸デカメチルフェロセニウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸銀、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸トリチル、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸リチウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸ナトリウム、テトラキス（ペンタフルオロフェニル）硼酸テトラフェニルポルフィリンマンガン、テトラフルオロ硼酸銀、ヘキサフルオロ燐酸銀、ヘキサフルオロ砒素酸銀、過塩素酸銀、トリフルオロ酢酸銀、トリフルオロメタンスルホン酸銀等を挙げることができる。

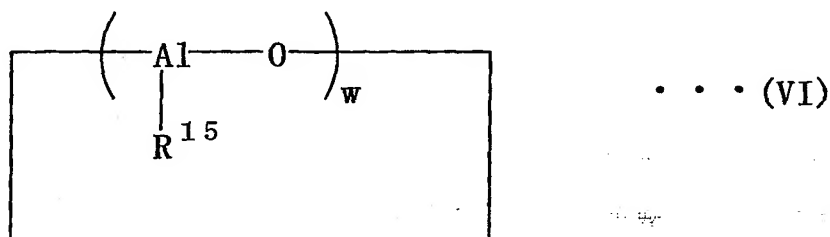
（B-1）は一種用いてもよく、又、二種以上を組み合わせ用いてもよい。

一方、（B-2）成分のアルミノキサンとしては、一般式（V）



(式中、 $R^{15}$ は、炭素数1～20、好ましくは1～12のアルキル基、アルケニル基、アリール基、アリールアルキル基等の炭化水素基又はハロゲン原子を示し、 $w$ は、平均重合度を示し、通常2～50、好ましくは2～40の整数である。尚、各 $R^{15}$ は、同じでも異なってもよい。)

で示される鎖状アルミノキサン、及び一般式 (VI)



(式中、 $R^{15}$ 及び $w$ は、前記一般式 (V) におけるものと同じである。) で示される環状アルミノキサンを挙げることができる。

前記アルミノキサンの製造法としては、アルキルアルミニウムと水等の縮合剤とを接触させる方法が挙げられるが、その手段については特に限定はなく、公知の方法に準じて反応させればよい。

例えば、①有機アルミニウム化合物を有機溶剤に溶解しておき、これを水と接触させる方法、②重合時に当初有機アルミニウム化合物を加えておき、後に水を添加する方法、③金属塩等に含有されている結晶水、無機物や有機物への吸着水を有機アルミニウム化合物と反応させる方法、④テトラアルキルジアルミノキサンにトリアルキルアルミニウムを反応させ、更に水を反応させる方法等がある。

尚、アルミノキサンとしては、トルエン不溶性のものであってもよい。

これらのアルミノキサンは一種用いてもよく、二種以上を組み合わせ

用いてもよい。

(A) 触媒成分と (B) 触媒成分との使用割合は、(B) 触媒成分として (B-1) 化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは 10 : 1 ~ 1 : 100、より好ましくは 2 : 1 ~ 1 : 10 の範囲が望ましく、上記範囲を逸脱する場合は、単位質量ポリマーあたりの触媒コストが高くなり、実用的でない。

又、(B-2) 化合物を用いた場合には、モル比で好ましくは 1 : 1 ~ 1 : 1000000、より好ましくは 1 : 10 ~ 1 : 10000 の範囲が好ましい。

この範囲を逸脱する場合は単位質量ポリマー当りの触媒コストが高くなり、実用的でない。

又、触媒成分 (B) としては、(B-1)、(B-2) を単独又は二種以上組み合わせて用いることもできる。

又、本発明の高級  $\alpha$ -オレフィン重合体 (3) を製造する際の重合用触媒は、上記 (A) 成分及び (B) 成分に加えて、(B) 成分として有機アルミニウム化合物を用いることができる。

ここで、(B) 成分の有機アルミニウム化合物としては、一般式 (VII)



[式中、 $R^{16}$  は炭素数 1 ~ 10 のアルキル基、J は水素原子、炭素数 1 ~ 20 のアルコキシ基、炭素数 6 ~ 20 のアリール基又はハロゲン原子を示し、 $v$  は 1 ~ 3 の整数である]

で示される化合物が用いられる。

前記一般式 (VII) で示される化合物の具体例としては、トリメチルアルミニウム、トリエチルアルミニウム、トリイソプロピルアルミニウム、トリイソブチルアルミニウム、ジメチルアルミニウムクロリド、ジエチルアルミニウムクロリド、メチルアルミニウムジクロリド、エチルアルミニウ



ムジクロリド、ジメチルアルミニウムフルオリド、ジイソブチルアルミニウムヒドリド、ジエチルアルミニウムヒドリド及びエチルアルミニウムセスキクロリド等が挙げられる。

これらの有機アルミニウム化合物は一種用いてもよく、二種以上を組合せて用いてもよい。

前記 (A) 触媒成分と (B) 触媒成分との使用割合は、モル比で好ましくは  $1 : 1 \sim 1 : 10000$ 、より好ましくは  $1 : 5 \sim 1 : 2000$ 、更に好ましくは  $1 : 10 \sim 1 : 1000$  の範囲が好ましい。

該 (B) 触媒成分を用いることにより、遷移金属当たりの重合活性を向上させることができるが、あまり多いと有機アルミニウム化合物が無駄になるとともに、重合体中に多量に残存し、好ましくない。

本発明の  $\alpha$ -オレフィン重合体の製造においては、触媒成分の少なくとも一種を適当な担体に担持して用いることができる。

該担体の種類については特に制限はなく、無機酸化物担体、それ以外の無機担体及び有機担体のいずれも用いることができるが、特に無機酸化物担体又はそれ以外の無機担体が好ましい。

無機酸化物担体としては、具体的には、 $\text{SiO}_2$ 、 $\text{Al}_2\text{O}_3$ 、 $\text{MgO}$ 、 $\text{ZrO}_2$ 、 $\text{TiO}_2$ 、 $\text{Fe}_2\text{O}_3$ 、 $\text{B}_2\text{O}_3$ 、 $\text{BaO}$ 、 $\text{ZnO}$ 、 $\text{BaO}$  及び  $\text{ThO}_2$  やこれらの混合物、例えば、シリカアルミナ、ゼオライト、フェライト及びグラスファイバー等が挙げられる。

これらの中では、特に  $\text{SiO}_2$  及び  $\text{Al}_2\text{O}_3$  が好ましい。

尚、上記無機酸化物担体は、少量の炭酸塩、硝酸塩及び硫酸塩等を含ってもよい。

一方、上記以外の担体として、 $\text{MgCl}_2$ 、 $\text{Mg}(\text{OC}_2\text{H}_5)_2$  等で代表される一般式  $\text{MgR}^{17}_x\text{X}^{18}_y$  で表されるマグネシウム化合物やその錯塩等を挙げることができる。

ここで、 $R^{17}$ は炭素数1～20のアルキル基、炭素数1～20のアルコキシ基又は炭素数6～20のアリール基、 $X^1$ はハロゲン原子又は炭素数1～20のアルキル基を示し、 $x$ は0～2、 $y$ は0～2で、且つ $x+y=2$ である。

各 $R^{17}$ 及び各 $X^1$ は、それぞれ同一でもよく、又、異なってもよい。

又、有機担体としては、ポリスチレン、スチレンージビニルベンゼン共重合体、ポリエチレン、ポリ1-ブテン、置換ポリスチレン、ポリアリレート等の重合体やスターチ、カーボン等を挙げることができる。

本発明の $\alpha$ -オレフィン重合体の製造に用いられる触媒の担体としては、 $MgCl_2$ 、 $MgCl(OC_2H_5)$ 、 $Mg(OC_2H_5)_2$ 等が好ましい。

又、担体の性状は、その種類及び製法により異なるが、平均粒径は通常1～300 $\mu m$ 、好ましくは10～200 $\mu m$ 、より好ましくは20～100 $\mu m$ である。

粒径が小さいと重合体中の微粉が増大し、粒径が大きいと重合体中の粗大粒子が増大し嵩密度の低下やホッパーの詰まりの原因になる。

又、担体の比表面積は、通常1～1000 $m^2/g$ 、好ましくは50～500 $m^2/g$ 、細孔容積は通常0.1～5 $cm^3/g$ 、好ましくは0.3～3 $cm^3/g$ である。

比表面積又は細孔容積の何れかが上記範囲を逸脱すると、触媒活性が低下することがある。

尚、比表面積及び細孔容積は、例えば、BET法に従って吸着された窒素ガスの体積から求めることができる[J. Am. Chem. Soc., 60, 309 (1938) 参照]。

更に、上記担体が無機酸化物担体である場合には、通常150～10

00℃、好ましくは200～800℃で焼成して用いることが好ましい。

触媒成分の少なくとも一種を前記担体に担持させる場合、(A)触媒成分及び(B)触媒成分の少なくとも一方を、好ましくは(A)触媒成分及び(B)触媒成分の両方を担持させるのが好ましい。

該担体に、(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方を担持させる方法については、特に制限されないが、例えば、①(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方と担体とを混合する方法、②担体を有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物で処理した後、不活性溶媒中で(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方と混合する方法、③担体と(A)成分及び/又は(B)成分と有機アルミニウム化合物又はハロゲン含有ケイ素化合物とを反応させる方法、④(A)成分又は(B)成分を担体に担持させたのち、(B)成分又は(A)成分と混合する方法、⑤(A)成分と(B)成分との接触反応物を担体と混合する方法、⑥(A)成分と(B)成分との接触反応に際して、担体を共存させる方法等を用いることができる。

尚、上記④、⑤及び⑥の方法において、(C)成分の有機アルミニウム化合物を添加することもできる。

このようにして得られた触媒は、一旦、溶媒留去を行って固体として取り出してから重合に用いてもよいし、そのまま重合に用いてもよい。

又、本発明の高級 $\alpha$ -オレフィン重合体(3)の製造においては、(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方の担体への担持操作を重合系内で行うことにより触媒を生成させることができる。

例えば、(A)成分及び(B)成分の少なくとも一方と担体と更に必要により前記(B)成分の有機アルミニウム化合物を加え、エチレン等のオレフィンを常圧～2MPa(gauge)加えて、-20～200℃で1分～2時間程度予備重合を行い触媒粒子を生成させる方法を用いること

ができる。

本発明の $\alpha$ -オレフィン重合体の製造に用いられる触媒における（B-1）成分と担体との使用割合は、質量比で好ましくは1：5～1：10000、より好ましくは1：10～1：500とするのが望ましく、（B-2）成分と担体との使用割合は、質量比で好ましくは1：0.5～1：1000、より好ましくは1：1～1：50とするのが好ましい。

（B）成分として二種以上を混合して用いる場合は、各（B）成分と担体との使用割合が質量比で上記範囲内にあることが好ましい。

又、（A）成分と担体との使用割合は、質量比で、好ましくは1：5～1：10000、より好ましくは1：1～1：500とするのが好ましい。

（B）成分〔（B-1）成分又は（B-2）成分〕と担体との使用割合、又は（A）成分と担体との使用割合が上記範囲を逸脱すると、活性が低下することがある。

このようにして調製された重合用触媒の平均粒径は、通常2～200 $\mu\text{m}$ 、好ましくは10～150 $\mu\text{m}$ 、特に好ましくは20～100 $\mu\text{m}$ であり、比表面積は、通常20～1000 $\text{m}^2/\text{g}$ 、好ましくは50～500 $\text{m}^2/\text{g}$ である。

平均粒径が2 $\mu\text{m}$ 未満であると重合体中の微粉が増大することがあり、200 $\mu\text{m}$ を超えると重合体中の粗大粒子が増大することがある。

比表面積が20 $\text{m}^2/\text{g}$ 未満であると、活性が低下することがあり、1000 $\text{m}^2/\text{g}$ を超えると、重合体の嵩密度が低下することがある。

又、1-ブテン系重合体の製造に用いられる触媒において、担体100g中の遷移金属量は、通常0.05～10g、特に0.1～2であることが好ましい。

遷移金属量が上記範囲外であると、活性が低くなることがある。

このように担体に担持することによって工業的に有利な高い嵩密度と優れた粒径分布を有する重合体を得ることができる。

本発明の高級 $\alpha$ -オレフィン重合体(3)において、重合方法は特に制限されず、スラリー重合法、気相重合法、塊状重合法、溶液重合法、懸濁重合法等のいずれの方法を用いてもよいが、スラリー重合法、気相重合法が特に好ましい。

重合条件については、重合温度は通常 $-100\sim 250^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-50\sim 200^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $0\sim 130^{\circ}\text{C}$ である。

又、反応原料に対する触媒の使用割合は、原料モノマー/上記(A)成分(モル比)が好ましくは $1\sim 10^8$ 、特に $100\sim 10^5$ となることが好ましい。

重合時間は通常5分 $\sim$ 10時間、反応圧力は好ましくは常圧 $\sim 20\text{MPa}$ (gauge)、更に好ましくは常圧 $\sim 10\text{MPa}$ (gauge)である。

本発明の $\alpha$ -オレフィン重合体の製造方法において、水素を添加すると重合活性が向上するので好ましい。

水素を用いる場合は、通常、常圧 $\sim 5\text{MPa}$ (gauge)、好ましくは常圧 $\sim 3\text{MPa}$ (gauge)、更に好ましくは常圧 $\sim 2\text{MPa}$ (gauge)である。

重合溶媒を用いる場合、例えば、ベンゼン、トルエン、キシレン、エチルベンゼン等の芳香族炭化水素、シクロペンタン、シクロヘキサン、メチルシクロヘキサン等の脂環式炭化水素、ペンタン、ヘキサン、ヘプタン、オクタン等の脂肪族炭化水素、クロロホルム、ジクロロメタン等のハロゲン化炭化水素等を用いることができる。

これらの溶媒は一種を単独で用いてもよく、二種以上のものを組み合わせてもよい。又、 $\alpha$ -オレフィン等のモノマーを溶媒として用いてもよ

い。

尚、重合方法によっては無溶媒で行うことができる。

重合に際しては、前記重合用触媒を用いて予備重合を行うことができる。

予備重合は、固体触媒成分に、例えば、少量のオレフィンを接触させることにより行うことができるが、その方法に特に制限はなく、公知の方法を用いることができる。

予備重合に用いるオレフィンについては、特に制限はなく、前記に例示したものと同様のもの、例えば、エチレン、炭素数3～20の $\alpha$ -オレフィン、又はこれらの混合物等を挙げることができるが、該重合において用いるオレフィンと同じオレフィンを用いることが有利である。

予備重合温度は、通常 $-20 \sim 200^{\circ}\text{C}$ 、好ましくは $-10 \sim 130^{\circ}\text{C}$ 、より好ましくは $0 \sim 80^{\circ}\text{C}$ である。

予備重合においては、溶媒として、脂肪族炭化水素、芳香族炭化水素、モノマー等を用いることができる。

これらの中で特に好ましいのは脂肪族炭化水素である。又、予備重合は無溶媒で行ってもよい。

予備重合においては、予備重合生成物の極限粘度 $[\eta]$  ( $135^{\circ}\text{C}$ デカリン中で測定) が $0.1$ デシリットル/g以上、触媒中の遷移金属成分 $1$ ミリモル当たりに対する予備重合生成物の量が $1 \sim 10000$ g、特に $10 \sim 1000$ gとなるように条件を調整することが好ましい。

又、重合体の分子量の調節方法としては、各触媒成分の種類、使用量、重合温度の選択、更には、水素存在下での重合等がある。

窒素等の不活性ガスを存在させても良い。

本発明の熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂(1)  $0.1 \sim 99.9$ 質量%、高級 $\alpha$ -オレフィン重合体(3)  $0.1 \sim 99.9$ 質量%からな

る熱可塑性樹脂組成物である。

好ましくは熱可塑性樹脂 (1) 30～98質量%、高級 $\alpha$ -オレフィン重合体 (3) 70～2質量%、より好ましくは熱可塑性樹脂 (1) 50～95質量%、高級 $\alpha$ -オレフィン重合体 (3) 50～5質量%、特に好ましくは熱可塑性樹脂 (1) 70～90質量%、高級 $\alpha$ -オレフィン重合体 (3) 30～10質量%、である。

高級 $\alpha$ -オレフィン重合体 (3) が、0.1質量%未満では、熱可塑性樹脂組成物の物性改良効果、特に耐衝撃性の改良効果が低く、99.9質量%を超えると得られる熱可塑性樹脂組成物の耐熱性が低くなる。

又、本発明の熱可塑性樹脂組成物は、熱可塑性樹脂 (1) 0.1～99.9質量%、エラストマー (2) 0～99.8質量% (0を含まず)、及び高級 $\alpha$ -オレフィン重合体 (3) 0.1～99.9質量%である。

好ましくは、熱可塑性樹脂 (1) 10～94質量%、エラストマー (2) 5～70質量%、及び高級 $\alpha$ -オレフィン重合体 (3) 1～30質量%、より好ましくは熱可塑性樹脂 (1) 35～88.5質量%、エラストマー (2) 10～50質量%、高級 $\alpha$ -オレフィン重合体 (3) 1.5～15質量%、特に好ましくは熱可塑性樹脂 (1) 52～83質量%、エラストマー (2) 15～40質量%、高級 $\alpha$ -オレフィン重合体 (3) 2～8質量%である。

高級 $\alpha$ -オレフィン重合体 (3) が、0.1質量%未満では、熱可塑性樹脂組成物の物性改良効果、特に耐衝撃性の改良効果が低く、99.9質量%を超えると得られる熱可塑性樹脂組成物の耐熱性が低くなる。

又、エラストマー (2) が含まれない場合には、組成物の物性改良効果、特に耐衝撃性が低下し、99.8質量%を超えると、剛性が低くなる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物を調製する方法としては、例えば、下記

のような方法が挙げられる。

①熱可塑性樹脂（１）、エラストマー（２）及び高級 $\alpha$ -オレフィン重合体（３）を熔融混練する方法。

②少なくとも２種の触媒の存在下で、熱可塑性樹脂（１）及び高級 $\alpha$ -オレフィン重合体（３）を重合工程で製造し、エラストマー（２）を熔融混練する方法。

③熱可塑性樹脂（１）、エラストマー（２）及び高級 $\alpha$ -オレフィン重合体（３）を共通の溶媒に溶解しブレンドする方法。

熱可塑性樹脂（１）、エラストマー（２）及び高級 $\alpha$ -オレフィン重合体（３）を熔融混練する方法としては、従来公知の方法を広く採用することができる。

熔融混練装置としては、ミキシングロール、インテンシブミキサー、例えばバンバリーミキサー、ニーダー、一軸又は二軸押出機を用いることができる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物には、必要に応じて、更に、従来公知の無機充填剤、有機充填剤等の充填剤を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

用いられる無機充填剤や有機充填剤の形状については、特に制限はなく、粒状、板状、棒状、繊維状、ウイスキー状等、いずれの形状のものも使用することができる。

無機充填剤としては、例えば、シリカ、ケイ藻土、バリウムフェライト、アルミナ、酸化チタン、酸化マグネシウム酸化ベリリウム、軽石、軽石バルーン等の酸化物、水酸化アルミニウム、水酸化マグネシウム、塩基性炭酸マグネシウム等の水酸化物、炭酸カルシウム、炭酸マグネシウム、ドロマイト、ドーソナイト等の炭酸塩、硫酸カルシウム、硫酸バリウム、硫酸アンモニウム、亜硫酸カルシウム等の硫酸塩又は亜硫酸塩、タルク、



クレー、マイカ、アスベスト、ガラス繊維、ガラスフレーク、ガラスバルーン、ガラスビーズ、ケイ酸カルシウム、モンモリロナイト、ベントナイト、カオリナイト等の粘土鉱物・ケイ酸塩及びその有機化物（有機化クレー）、カーボンブラック、グラファイト、炭素繊維、炭素中空球等の炭素類や、硫化モリブデン、ボロン繊維、ホウ酸亜鉛、メタホウ酸バリウム、ホウ酸カルシウム、ホウ酸ナトリウム、マグネシウムオキシサルフェイト、各種金属繊維等を挙げることができる。

一方、有機充填剤としては、例えば、モミ殻等の殻繊維、木粉、木綿、ジュート、紙細片、セロハン片、芳香族ポリアミド繊維、セルロース繊維、ナイロン繊維、ポリエステル繊維、ポリプロピレン繊維、熱硬化性樹脂粉末等を挙げることができる。

これらの無機充填剤や有機充填剤は一種用いてもよく、二種以上を組み合わせて用いてもよい。

射出成形においては、これらの中で、タルク、マイカ、炭酸カルシウム、ガラス繊維が好ましく、特にタルクが好ましい。

このタルクの大きさとしては、得られる成形体の剛性、耐衝撃性、耐傷付き白化性、ウエルド外観、光沢ムラ等の物性の点から、平均粒径  $1 \sim 8 \mu\text{m}$  で、平均アスペクト比が4以上のものが好適である。

特に、加工粉碎法により得られたものが、物性、剛性等の点でとりわけ好ましい。

該無機充填剤や有機充填剤の配合量は、樹脂組成物 100 質量部に対して、 $1 \sim 100$  質量部の範囲である。

この配合量が 1 質量部未満では得られる成形体の剛性が不充分となる場合があり、100 質量部超えると、得られる成形体のウエルド強度、ウエルド部の外観不良及び光沢ムラ等の外観不良が生じるとともに、耐衝撃性や耐傷付き白化性が低下する場合がある。

成形体の外観、剛性、耐衝撃性、耐傷付き白化性等の面から、好ましい無機充填剤や有機充填剤の配合量は、樹脂成分100質量部に対して、3～60質量部の範囲であり、特に5～40質量部の範囲が好適である。

更に必要に応じて、従来公知の結晶核剤、耐侯安定剤、紫外線吸収剤、光安定剤、耐熱安定剤、帯電防止剤、離型剤、難燃剤、合成油、ワックス、電氣的性質改良剤、スリップ防止剤、アンチブロッキング剤、粘度調製剤、着色防止剤、防曇剤、滑剤、顔料、染料、可塑剤、軟化剤、老化防止剤、塩酸吸収剤、塩素捕捉剤、酸腐防止剤等の添加剤を、本発明の目的を損なわない範囲で配合することができる。

該着色剤の配合量は、樹脂成分と無機充填剤や有機充填剤との合計100質量部に対して、5質量部以下、好ましくは3質量部以下が好ましい。

この配合量が5質量部を超えると得られる成形体は、高温時の剛性が低下することがあり、且つコスト高となる。

又、安定剤としては、フェノール系安定剤、有機フォスファイト系安定剤、チオエーテル系安定剤、ヒンダードアミン系安定剤及び高級脂肪酸の金属塩が挙げられ、熱可塑性樹脂組成物100質量部に対して0.001～10質量部の量で配合してもよい。

本発明においては、熱可塑性樹脂組成物に、無機充填剤や有機充填剤及び／又は所望成分である各種添加剤を配合する方法としては、例えば、一軸押出機、二軸押出機、バンバリーミキサー、ニーダ、ロール等を使用して熔融混練造粒する方法等を用いることができる。

本発明の熱可塑性樹脂組成物の成形方法としては、熱成形、押出成形、異型押出成形、射出成形、圧縮成形、発泡成形、中空成形、粉末成形、カレンダー成形、練加工及びインフレーション成形等が挙げられ、各種成形体、シートやフィルム、繊維を得ることができる。

以下に、実施例に基づいて本発明を更に具体的に説明するが、本発明は

これらの実施例により何ら制限されるものではない。

先ず、本発明の $\alpha$ -オレフィン重合体の物性の評価方法について説明する。

### (1) DSC測定法

#### ①高級 $\alpha$ -オレフィン重合体(3)のDSC測定法

示差走査型熱量計(パーキンエルマー社製、DSC-7)を用い、試料を窒素雰囲気下 $-30^{\circ}\text{C}$ で5分間保持した後、 $190^{\circ}\text{C}$ まで、 $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブから観測されるピークのピークトップとして定義される温度を融点( $T_{mD}$ )、その融解熱量を $\Delta H_D$  ( $\text{J}/\text{g}$ )とし、更に、 $190^{\circ}\text{C}$ で5分保持した後、 $-30^{\circ}\text{C}$ まで、 $5^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で降温させ、 $-30^{\circ}\text{C}$ で5分保持した後、 $190^{\circ}\text{C}$ まで $10^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温させることにより得られた融解吸熱カーブから観測されるピークトップとして定義される温度を融点( $T_m$ )、その融解熱量を $\Delta H$  ( $\text{J}/\text{g}$ )とした。

#### ②熱可塑性樹脂組成物のDSC測定法

示差走査型熱量計(パーキンエルマー社製、DSC-7)を用い、窒素雰囲気下で測定を行った。

測定は、室温から $220^{\circ}\text{C}$ まで $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温した時に得られる融解熱量を $\Delta H_{Db}$  ( $\text{J}/\text{g}$ )、ピークトップで定義される温度(融点)を $T_{mDb}$  ( $^{\circ}\text{C}$ )とし、 $220^{\circ}\text{C}$ で5分間保持した後、 $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ の降温速度で $-30^{\circ}\text{C}$ まで冷却し、 $-30^{\circ}\text{C}$ で5分間保持した後、 $220^{\circ}\text{C}$ まで $20^{\circ}\text{C}/\text{分}$ で昇温した時に得られる融解熱量を $\Delta H$  ( $\text{J}/\text{g}$ )、ピークトップで定義される温度(融点)を $T_m$  ( $^{\circ}\text{C}$ )とした。

#### ③GPC測定装置及び測定条件

下記の装置及び条件で測定した。重量平均分子量( $M_w$ )、数平均分子量( $M_n$ )、分子量分布( $M_w/M_n$ )は、標準ポリスチレンの検量線

から求めた、ポリスチレン換算値を用いた。

カラム：TOSO GMHHR-H (S) HT

検出器：液体クロマトグラム用RI検出器 WATERS 150C

測定温度：145℃

溶媒：1, 2, 4-トリクロロベンゼン

試料濃度：2.2 mg/ml

## (2) 立体規則性指標値M2 (モル%) の測定法

この立体規則性指標値M2は、T. Asakura, M. Demura, Y. Nishiyamaにより報告された「Macromolecules, 24, 2334 (1991)」で提案された方法に準拠して求めた。

即ち、 $^{13}\text{C}$ NMRスペクトルで側鎖 $\alpha$ 位の $\text{CH}_2$ 炭素が立体規則性の違いを反映して分裂して観測されることを利用してM2が求めることができる。

このM2の値が大きいほどアイソタクティシティーが高いことを示す。

尚、 $^{13}\text{C}$ NMRの測定は以下の装置、条件にて行う。

装置：日本電子(株)製 EX-400

測定温度：130℃

パルス幅：45°

積算回数：1000回

溶媒：1, 2, 4-トリクロロベンゼンと重ベンゼンの90:10 (容量比) 混合溶媒

又、立体規則性指標値M2の計算は以下のようにして求める。

混合溶媒に基づく大きな吸収ピークが、127~135 ppmに6本見られる。

このピークのうち、低磁場側から4本目のピーク値を131.1 ppmとし、化学シフトの基準とする。

このとき側鎖  $\alpha$  位の  $\text{CH}_2$  炭素に基づく吸収ピークが  $34 \sim 37 \text{ ppm}$  付近に観測される。

このとき以下の式を用いて  $M2$  (モル%) を求める。

$$M2 = \frac{36.2 \sim 35.3 \text{ ppm の積分強度}}{36.2 \sim 34.5 \text{ ppm の積分強度}} \times 100$$

### (3) 相溶性の測定

下記に示す固体NMR測定装置を用い、反転回復法 ( $180^\circ - \tau - 90^\circ$  パルス法) により、熱可塑性樹脂 (1) の結晶相に由来するスピナー格子緩和時間 ( $T_1$ ) の測定を行い、その変化率から相溶性を確認した。

装置: 日本電子 (JEOL) 社製 JNM-MU25 (パルスNMR) スペクトロメータ

測定核: 水素核 ( $^1\text{H}$ )

測定周波数:  $25 \text{ MHz}$

測定温度:  $30^\circ\text{C}$

$90^\circ$  パルス幅:  $2.0 \text{ マイクロ秒}$

一般に、NMRの緩和現象において測定される緩和時間には、スピナー格子緩和時間 ( $T_1$ ) とスピンスピン緩和時間 ( $T_2$ ) がある。

スピナー格子緩和はスピンのエネルギーが格子系に流れる過程、スピンスピン緩和はスピン間の双極子相互作用によってエネルギーが散逸する過程である。

スピンスピン緩和は、極めて近距離の相互作用を反映するとともに、スピナー格子緩和よりも極めて速い ( $T_1 \gg T_2$ ) という特徴がある。

即ち、 $T_1$  過程進行中に  $T_2$  過程が終了してしまうことになる。

熱可塑性樹脂組成物の個々の構成成分が空間的に近接している状態、即ち相溶化していればしているほど、構成成分間での  $T_2$  過程によるスピンスピンエネルギーの授受が起こる。

従って、 $T_1$ 過程でスピンから格子系にエネルギーが流れる前に、スピンのエネルギー状態が成分間の相互作用の大小に依存して、変化していることとなる。

この結果、観測される $T_1$ が変化する。この $T_1$ の変化が大きければ大きいほど相溶化していることが推定できる。

尚、本発明では緩和時間の逆数である緩和速度 ( $1/T_1$ ) の変化率の大小から相溶化を判定した。

実際には、時間 ( $\tau$ ) と  $\tau$  における磁化  $M(\tau)$  との関係から緩和時間  $T_1$  を求めることができるが、熱可塑性樹脂 (1) としてポリプロピレン系樹脂が用いられる場合には、 $\tau$  の長時間側で得られる緩和成分がポリプロピレン系樹脂の結晶成分のスピン-格子緩和時間 ( $T_1$ ) に相当する。

熱可塑性樹脂 (1) のみからなる重合体の結晶部におけるスピン-格子緩和速度 ( $1/T_1$ ) を  $(1/T_1)_0$ 、熱可塑性樹脂組成物中の熱可塑性樹脂 (1) の結晶成分由来のスピン-格子緩和速度 ( $1/T_1$ ) を  $(1/T_1)_A$  としたとき、それらの比を変化率  $R$  と定義する。

即ち、 $R = [(1/T_1)_A] / [(1/T_1)_0]$

この変化率  $R$  が大きいほど、熱可塑性樹脂 (1) と高級  $\alpha$ -オレフィン重合体 (3) やエラストマー (2) との相溶性が高いことを示し、具体的には、 $R$  が 1.05 以上であることが好ましく、 $R$  が 1.10 以上であることが更に好ましく、 $R$  が 1.15 以上であることが特に好ましく、 $R$  が 1.20 以上であることが一層好ましい。

#### (4) フィルム衝撃強度の測定法

東洋精機製作所製フィルムインパクトテスターを用いて、容量 30 kgf・cm、衝撃頭 1/2 インチの条件で、各試料のフィルム衝撃強度を室温にて測定した。

#### 製造例 1

## ①触媒調製

## (1) 2-クロロジメチルシリルインデンの製造

窒素気流下、1リットルの三つ口フラスコにTHF（テトラヒドロフラン）50ミリリットルとマグネシウム2.5g（41ミリモル）を加え、ここに1, 2-ジブromoエタン0.1ミリリットルを加えて30分間攪拌し、マグネシウムを活性化した。

攪拌後、溶媒を抜き出し、新たにTHF 50ミリリットルを添加した。

ここに、2-ブromoインデン5.0g（25.6ミリモル）のTHF（200ミリリットル）溶液を2時間かけて滴下した。

滴下終了後、室温において2時間攪拌した後、 $-78^{\circ}\text{C}$ に冷却し、ジクロロジメチルシラン3.1ミリリットル（25.6ミリモル）のTHF（100ミリリットル）溶液を1時間かけて滴下し、15時間攪拌した後、溶媒を留去した。

残渣をヘキサン200ミリリットルで抽出した後、溶媒を留去することにより、2-クロロジメチルシリルインデン6.6g（24.2ミリモル）を得た（収率94%）。

## (2) (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) -ビス(インデン)の製造

窒素気流下、1リットルの三つ口フラスコにTHF 400ミリリットルと製造例1で得られた2-クロロジメチルシリルインデン8gを加え、 $-78^{\circ}\text{C}$ に冷却した。

この溶液へ、 $\text{LiN}(\text{SiMe}_3)_2$ のTHF溶液（1.0モル/リットル）を38.5ミリリットル（38.5ミリモル）滴下した。

室温において15時間攪拌した後、溶媒を留去し、ヘキサン300ミリリットルで抽出した。

溶媒を留去することにより、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2,

1'-ジメチルシリレン)ービス(インデン)を2.0 g (6.4ミリモル)得た(収率33.4%)。

(3) (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムクロライドの製造

窒素気流下、200ミリリットルのシュレンク瓶にエーテル50ミリリットルと(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス(インデン) 3.5 g (10.2ミリモル)を加えた。

ここに、-78℃でn-ブチルリチウム(n-BuLi)のヘキサン溶液(1.60M、12.8ミリリットル)を滴下した。

室温で8時間接触した後溶媒を留去し、得られた固体を減圧乾燥することにより白色固体5.0 gを得た。

この固体をTHF 50ミリリットルに溶解させ、ここへヨードメチルトリメチルシラン1.4ミリリットルを室温で滴下した。

水10ミリリットルを加え、有機相をエーテル50ミリリットルで抽出した。

有機相を乾燥し溶媒を留去した。ここへエーテル50ミリリットルを加え、-78℃でn-BuLiのヘキサン溶液(1.60M、12.4ミリリットル)を滴下した。

室温に上げ3時間攪拌後、エーテルを留去した。得られた固体をヘキサン30ミリリットルで洗浄した後、減圧乾燥した。

この白色固体5.11 gをトルエン50ミリリットルに混濁させ、別のシュレンク中でトルエン10ミリリットルに懸濁した四塩化ジルコニウム2.0 g (8.6ミリモル)を添加した。

室温で12時間攪拌後溶媒を留去し、残渣をヘキサン50ミリリットルで洗浄した。



残渣をジクロロメタン30ミリリットルから再結晶化させることにより、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (インデニル) (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムクロライドの黄色微結晶1.2gを得た(収率25%)。

$^1\text{H-NMR}$  (90MHz,  $\text{CDCl}_3$ ) :  $\delta$ -0.09 (s, -SiMe<sub>3</sub>, 9H) ; 0.89, 0.86, 1.03, 1.06 (s, -Me<sub>2</sub>Si-, 12H) ; 2.20, 2.65 (d, -CH<sub>2</sub>-, 2H) ; 6.99 (s, CH, 1H) ; 7.0-7.8 (m, ArH, 8H)

## ②重合

加熱乾燥した1リットルオートクレーブに、ヘプタン200ミリリットル、1-オクタデセン(C<sub>18</sub>) 200ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム0.5ミリモル、メチルアルミノキサン1ミリモルを加え、更に水素0.03MPa導入した。

撈拌しながら温度を60℃にした後、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) (3-トリメチルシリルメチルインデニル) (インデニル) ジルコニウムジクロライドを1マイクロモル加え、30分間重合した。

重合反応終了後、反応物を加熱、減圧下、乾燥することにより、高級 $\alpha$ -オレフィン重合体を25g得た。

得られた重合体の物性測定結果を表1に示す。

尚、前記の測定方法により融点(T<sub>m</sub>)を測定したときに観測されたピークは一つであった。

## 製造例2

製造例1の重合温度を30℃にしたこと以外は同様に重合し、高級 $\alpha$ -オレフィン重合体89gを得た。

得られた重合体の物性測定結果を表1に示す。

尚、前記の測定方法により融点 ( $T_m$ ) を測定したときに観測されたピークは一つであった。

#### 実施例 1～4、比較例 1～2

下記の熱可塑性樹脂 (1)、エラストマー (2) 及び高級  $\alpha$ -オレフィン重合体 (3) を用い、表 2 に示す組成で熱可塑性樹脂組成物を調製した。

調製は以下の手法で行った。即ち、総質量が 5 g になるように所定量の熱可塑性樹脂 (1)、エラストマー (2) 及び高級  $\alpha$ -オレフィン重合体 (3) をフラスコに入れ、これにオルトジクロロベンゼン 250 ml を加え、140℃で加熱・攪拌し、溶解した。

この溶液をメタノール中で析出・沈殿させ、得られた組成物を風乾、真空乾燥した。

この組成物を 230℃で熔融圧縮成形し、氷水で急冷することにより、100  $\mu$ m 厚み及び 200  $\mu$ m 厚みのシートを得た。

このシートを 60℃の高温槽内で 24 時間熱処理し、供試料とした。

尚、固体 NMR 測定用シートの厚みは 200  $\mu$ m、フィルム衝撃強度測定用シートの厚みは 100  $\mu$ m である。

#### ①熱可塑性樹脂 (1)

1 a : 出光石油化学社製ポリプロピレン J3000GP (ホモ PP、 $MI = 30$ )

#### ②エラストマー (2)

2 a : ダウ・ケミカル社製プラストマー; アフィニティ EG8150 (エチレン-オクテン 1 共重合体、密度: 0.87 g/cm<sup>3</sup>)

2 b : 三井化学社製エラストマー; タフマー S4030 (プロピレン-エチレン共重合体、密度: 0.86 g/cm<sup>3</sup>)

2 c : 三井化学社製エラストマー; タフマー BL2481 (ブテン-

プロピレン共重合体、密度： $0.90\text{ g/cm}^3$ )

③高級 $\alpha$ -オレフィン重合体 (3)

3a : 製造例1の重合体

3b : 製造例2の重合体

得られた熱可塑性樹脂組成物からなるシートの固体NMR及びフィルム衝撃強度の測定結果を表3に示す。

又、DSC測定により求めた熱可塑性樹脂(1)に由来する融点( $T_{mD}$ )及び融解熱量( $\Delta H_{D}$ )についても表3に示す。

製造例3

①触媒調製

(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス  
(3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライドの  
製造

窒素気流下、200ミリリットルのシュレンク瓶に製造例1(2)で得られた(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス(インデン) 2.5g (7.2ミリモル) とエーテル100ミリリットルを加えた。

-78℃に冷却し、 $n$ -ブチルリチウム( $n\text{-BuLi}$ )のヘキサン溶液(1.6M)を9.0ミリリットル(14.8ミリモル)加えた後、室温で12時間攪拌した。

溶媒を留去し、得られた固体をヘキサン20ミリリットルで洗浄し減圧乾燥することによりリチウム塩を白色固体として定量的に得た。

シュレンク瓶中、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス(インデン)のリチウム塩(6.97ミリモル)をTHF50ミリリットルに溶解し、室温でヨードメチルトリメチルシラン2.1ミリリットル(14.2ミリモル)をゆっくりと滴下し12時間攪拌し

た。

溶媒を留去し、エーテル50ミリリットル加えて飽和塩化アンモニウム溶液で洗浄した。

分液後、有機相を乾燥し、溶媒を除去することにより(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-トリメチルシリルメチルインデン) 3.04 g (5.9ミリモルを)得た。(収率84%)

次に、窒素気流下においてシュレンク瓶に、上記で得られた(1, 2'-ジメチルシリレン)(2, 1'-ジメチルシリレン)ビス(3-トリメチルシリルメチルインデン) 3.04 g (5.9ミリモル)とエーテル50ミリリットルを加えた。

-78℃に冷却し、n-ブチルリチウム(n-BuLi)のヘキサン溶液(1.6M)を7.4ミリリットル(11.8ミリモル)を加えた後、室温で12時間攪拌した。

溶媒を留去し、得られた固体をヘキサン40ミリリットルで洗浄することによりリチウム塩をエーテル付加体として3.06 g得た。

このものの<sup>1</sup>H-NMRを求めたところ、次の結果が得られた。

<sup>1</sup>H-NMR (90MHz, THF-d<sub>8</sub>) : δ 0.04 (s, -SiMe<sub>3</sub>, 18H), 0.48 (s, -Me<sub>2</sub>Si-, 12H), 1.10 (t, -CH<sub>3</sub>, 6H), 2.59 (s, -CH<sub>2</sub>-, 4H), 3.38 (q, -CH<sub>2</sub>-, 4H), 6.2-7.7 (m, Ar-H, 8H)

窒素気流下で上記で得られたリチウム塩3.06 gをトルエン50ミリリットルに懸濁させた。

-78℃に冷却し、ここへ予め-78℃に冷却した四塩化ジルコニウム1.2 g (5.1ミリモル)のトルエン(20ミリリットル)懸濁液を滴下した。

滴下後、室温で6時間攪拌した。

反応溶液の溶媒を留去後、得られた残渣をジクロロメタンにより再結晶化することにより (1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライドの黄色微結晶 0.9 g (1.33ミリモル) を得た。(収率 26%)

このものの<sup>1</sup>H-NMRを求めたところ、次の結果が得られた。

<sup>1</sup>H-NMR (90MHz, CDCl<sub>3</sub>) : δ 0.0 (s, -SiMe<sub>3</sub>, 18H), 1.02, 1.12 (s, -Me<sub>2</sub>Si-, 12H), 2.51 (dd, -CH<sub>2</sub>-, 4H), 7.1-7.6 (m, Ar-H, 8H)

## ②重合

加熱乾燥した1リットルオートクレーブに、1-ヘキサデセン (C<sub>16</sub>) 200ミリリットル、トリイソブチルアルミニウム1ミリモル、メチルアルミノキサン2ミリモル、(1, 2'-ジメチルシリレン) (2, 1'-ジメチルシリレン) ビス (3-トリメチルシリルメチルインデニル) ジルコニウムジクロライド2マイクロモルを加え、更に水素0.05 MPa導入し、重合温度60℃にて120分間重合した。

重合反応終了後、反応物をアセトンにて沈殿させた後、減圧下、加熱乾燥することにより、高級αオレフィン重合体を81g得た。

得られた重合体の物性測定結果を表1に示す。

## 実施例5

実施例1と同様にして、製造例3で得られた重合体(3c)と熱可塑性樹脂(1a)とを混合し、表2に示す組成で熱可塑性樹脂組成物を調製した。

得られた熱可塑性樹脂組成物からなるシートの固体NMRの測定結果を

表 3 に示す。

#### 製造例 4

加熱乾燥した 1 リットルオートクレーブに、リニアレン 2024（主として、炭素数 20，22 及び 24 の  $\alpha$ -オレフィンの混合物）〔出光石油化学（株）製〕140 g を含有するヘプタン溶液 400 ミリリットルを加え、水素を 0.1 MPa 導入し、重合温度 60℃まで昇温、昇圧した。

次に、トリイソブチルアルミニウム 5 ミリモル、（1，2'-ジメチルシリレン）（2，1'-ジメチルシリレン）ビス（3-トリメチルシリルメチルインデニル）ジルコニウムジクロライド 5 マイクロモル及びジメチルアニリニウムテトラキスペンタフルオロフェニルボレート 25 マイクロモルを加え、60 分間重合した。

重合反応終了後、反応物をアセトンにて沈殿させた後、減圧下、加熱乾燥することにより、高級  $\alpha$ -オレフィン重合体を 7 g 得た。

得られた重合体の物性測定結果を表 1 に示す。

#### 実施例 6

実施例 1 と同様にして、製造例 4 で得られた重合体（4c）と熱可塑性樹脂（1a）とを混合し、表 2 に示す組成で熱可塑性樹脂組成物を調製した。

得られた熱可塑性樹脂組成物からなるシートの固体 NMR の測定結果を表 3 に示す。

表 3 から、実施例 1、5 及び 6 の R 値が大きいことから、高級  $\alpha$ -オレフィン重合体（3）が、熱可塑性樹脂（1）との相溶性が高いことが分かる。

又、実施例 2 の R 値が比較例 2 の R 値と比べて大きいことから、高級  $\alpha$ -オレフィン重合体（3）が、熱可塑性樹脂（1）とエラストマー（2）の相溶化を促進する相溶化剤として作用していることが分かる。

表 1

	製造例1	製造例2	製造例3	製造例4
Mw (PS換算)	152000	361000	113000	72500
Mw/Mn	1.80	1.86	1.83	1.62
T <sub>mD</sub> °C	42.6	44.0	23.0, 37.7	49.4
ΔH <sub>D</sub> J/g	82.8	82.8	76.1	91.1
T <sub>m</sub> °C	41.1	40.7	28.0	48.1
ΔH J/g	79.1	84.6	64.4	85.9
M2 モル%	68.2	60.2	69.8	56.7

表 2

	熱可塑性 樹脂(1)		エラストマー (2)		高級 α-オレフィン 重合体(3)	
	種 類	質量 %	種 類	質量 %	種 類	質量 %
実施例1	1a	70.0	—	—	3a	30.0
実施例2	1a	70.0	2a	25.0	3a	5.0
実施例3	1a	70.0	2b	22.5	3a	7.5
実施例4	1a	70.0	2c	25.0	3b	5.0
実施例5	1a	70.0	—	—	3c	30.0
実施例6	1a	70.0	—	—	4c	30.0
比較例1	1a	100.0	—	—	—	—
比較例2	1a	70.0	2a	30.0	—	—

表 3

	T <sub>1</sub> (ミリ秒)	R	フィルム衝撃強度 (KJ/M)	熱可塑性樹脂(1)	
				融点(℃)	融解熱量 (J/g)
実施例1	306	1.16	7.0	162.0	63.0
実施例2	289	1.23	8.9	165.0	63.7
実施例3	320	1.11	9.0	161.6	64.2
実施例4	306	1.16	9.4	163.0	63.3
実施例5	262	1.35	—	—	—
実施例6	303	1.17	—	—	—
比較例1	355	1.00	2.4	164.0	90.4
比較例2	311	1.14	3.8	164.0	63.5

産業上の利用可能性

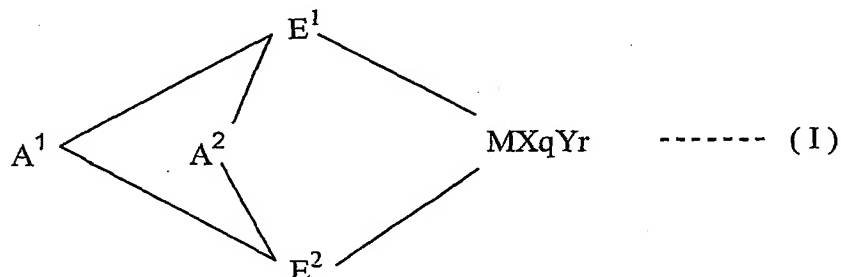
本発明によれば、優れた耐熱性、成形加工性を損なうことなく、高い弾性率及び耐衝撃強度等の力学特性に優れた熱可塑性樹脂組成物が得られる。



## 請 求 の 範 囲

1. 熱可塑性樹脂 (1) 0.1～99.9質量%、炭素数10以上の $\alpha$ -オレフィンを50モル%以上含む高級 $\alpha$ -オレフィン重合体 (3) 0.1～99.9質量%からなる熱可塑性樹脂組成物。
2. 熱可塑性樹脂 (1) 0.1～99.9質量%、エラストマー (2) 0～99.8質量% (0を含まず)、炭素数10以上の $\alpha$ -オレフィンを50モル%以上含む高級 $\alpha$ -オレフィン重合体 (3) 0.1～99.9質量%からなる熱可塑性樹脂組成物。
3. 高級 $\alpha$ -オレフィン重合体 (3) の立体規則性指標値M2 (モル%) が、50モル%以上である請求項1又は請求項2に記載の熱可塑性樹脂組成物。
4. 高級 $\alpha$ -オレフィン重合体 (3) のGPC法により測定した重量平均分子量 (Mw) が、1,000～10,000,000で、分子量分布 (Mw/Mn) が4.0以下である請求項1又は2に記載の熱可塑性樹脂組成物。
5. 高級 $\alpha$ -オレフィン重合体 (3) の融点 (Tm) が、一つであり、且つ0～100℃である請求項1又は2に記載の熱可塑性樹脂組成物。
6. 高級 $\alpha$ -オレフィン重合体 (3) が、(A) 下記一般式 (I) で表される遷移金属化合物、及び (B) (B-1) 該 (A) 成分の遷移金属化合物又はその派生物と反応してイオン性の錯体を形成しうる化合物及び (B

ー 2) アルミノキサンから選ばれる少なくとも一種の成分を含有する重合用触媒の存在下、炭素数 10 以上の  $\alpha$ -オレフィンを重合させて得られたものである請求項 1 又は 2 に記載の熱可塑性樹脂組成物。



〔式中、Mは周期律表第 3 ～ 10 族又はランタノイド系列の金属元素を示し、E<sup>1</sup>及びE<sup>2</sup>はそれぞれ置換シクロペンタジエニル基、インデニル基、置換インデニル基、ヘテロシクロペンタジエニル基、置換ヘテロシクロペンタジエニル基、アミド基、ホスフィド基、炭化水素基及び珪素含有基の中から選ばれた配位子であって、A<sup>1</sup>及びA<sup>2</sup>を介して架橋構造を形成しており、又、それらは互いに同一でも異なってもよく、Xは $\sigma$ 結合性の配位子を示し、Xが複数ある場合、複数のXは同じでも異なってもよく、他のX、E<sup>1</sup>、E<sup>2</sup>又はYと架橋していてもよい。

Yはルイス塩基を示し、Yが複数ある場合、複数のYは同じでも異なってもよく、他のY、E<sup>1</sup>、E<sup>2</sup>又はXと架橋していてもよく、A<sup>2</sup>及びA<sup>2</sup>は二つの配位子を結合する二価の架橋基であって、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基、炭素数 1 ～ 20 のハロゲン含有炭化水素基、珪素含有基、ゲルマニウム含有基、スズ含有基、-O-、-BO-、-S-、-SO<sub>2</sub>-、-Se-、-NR<sup>1</sup>-、-PR<sup>1</sup>-、-P(O)R<sup>1</sup>-、-BR<sup>1</sup>-又は-A<sup>1</sup>R<sup>1</sup>-を示し、R<sup>1</sup>は水素原子、ハロゲン原子、炭素数 1 ～ 20 の炭化水素基又は炭素数 1 ～ 20 のハロゲン含有炭化水素基を示し、それらは互いに同一でも異なってもよい。

q は 1 ～ 5 の整数で [(Mの原子価) - 2] を示し、r は 0 ～ 3 の整

数を示す。]

7. 請求項 1 又は 2 に記載の熱可塑性樹脂組成物からなる成形体。

8. 請求項 1 又は 2 に記載の熱可塑性樹脂組成物からなるシート又はフィルム。

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04760

## A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl<sup>7</sup> C08L23/24, C08F4/645

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

## B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl<sup>7</sup> C08L1/00-101/16, C08F4/64-4/69

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

## C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
P, X	JP 2003-26731 A (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 29 January, 2003 (29.01.03), All descriptions (Family: none)	1-8
Y	WO 00/46254 A1 (Idemitsu Petrochemical Co., Ltd.), 10 August, 2000 (10.08.00), All descriptions & EP 1085025 A1	1-8
Y	JP 4-297415 A (Mitsui Petrochemical Industries, Ltd.), 21 October, 1992 (21.10.92), All descriptions (Family: none)	1-8

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.
 ☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:	"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention
"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance	"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone
"E" earlier document but published on or after the international filing date	"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art
"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)	"&" document member of the same patent family
"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means	
"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed	

Date of the actual completion of the international search  
19 May, 2003 (19.05.03)Date of mailing of the international search report  
03 June, 2003 (03.06.03)Name and mailing address of the ISA/  
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

Form PCT/ISA/210 (second sheet) (July 1998)

## INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP03/04760

## C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	JP 10-316711 A (BASF AG.), 02 December, 1998 (02.12.98), All descriptions & EP 864593 A1 & DE 19709667 A	1-8
A	JP 2000-72923 A (Sumitomo Chemical Co., Ltd.), 07 March, 2000 (07.03.00), All descriptions & DE 19927476 A1 & US 6331593 B1	1-8

## A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>7</sup> C08L23/24, C08F4/645

## B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int Cl<sup>7</sup> C08L1/00-101/16, C08F4/64-4/69

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

## C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
PX	JP 2003-26731 A(出光石油化学株式会社) 2003. 01. 29, 全明細書 (ファミリーなし)	1-8
Y	WO 00/46254 A1(出光石油化学株式会社) 2000. 08. 10, 全明細書 & EP 1085025 A1	1-8

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

## \* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの

「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの

「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)

「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献

「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの

「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの

「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの

「&amp;」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

19. 05. 03

国際調査報告の発送日

03.06.03

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三谷 祥子

4 J

9362

電話番号 03-3581-1101 内線 3494

C (続き) . 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 4-297415 A(三井石油化学工業株式会社)1992. 10. 21 , 全明細書 (ファミリーなし)	1-8
A	JP 10-316711 A(ビーエーエスエフ アクチェンゲゼルシャフト) 1998. 12. 02, 全明細書 & EP 864593 A1 & DE 19709667 A	1-8
A	JP 2000-72923 A(住友化学工業株式会社)2000. 03. 07, 全明細書 & DE 19927476 A1 & US 6331593 B1	1-8